

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 4 月 17 日 (17.04.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/031453 A1

- (51) 国際特許分類: C07F 5/04, H01B 1/06, H01M 10/40 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/10049 (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (22) 国際出願日: 2002 年 9 月 27 日 (27.09.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-301122 2001 年 9 月 28 日 (28.09.2001) JP
特願2002-098060 2002 年 3 月 29 日 (29.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本油脂株式会社 (NOF CORPORATION) [JP/JP]; 〒150-6019 東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 横山 晶一 (YOKOYAMA, Shoichi) [JP/JP]; 〒230-0001 神奈川県横浜市鶴見区矢向4-32-14-402 Kanagawa (JP). 矢部 健 (YABE, Takeshi) [JP/JP]; 〒210-0804 神奈川県川崎市川崎区藤崎2-3-9 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目2番2号 プリヂストン虎ノ門ビル6階 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING BORIC ESTER COMPOUND, ELECTROLYTE FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: ホウ酸エステル化合物の製造方法、電気化学デバイス用電解質および二次電池

(57) Abstract: A process for producing a boric ester compound which comprises reacting a compound represented by the formula (1) with a boron compound represented by the formula (2) to produce the boric ester. The boric ester compound is reduced in water content and impurity content, has a high ionic conductivity, and is useful as a material for highly safe electrochemical devices such as secondary batteries and capacitors. Also provided are a polymer electrolyte containing the boric ester compound and a secondary battery employing the polymer electrolyte. $X-[O(AO)_n-H]_m$ (1) (X is a group independently selected among a residue of a compound having one to six hydroxy groups, acryloyl, and methacryloyl.) $(RO)_n-B$ (2) (R is C_{1-4} alkyl.)

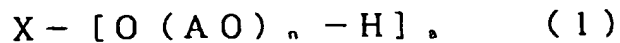
[続葉有]

WO 03/031453 A1

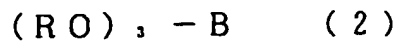


(57) 要約:

式(1)で示される化合物を、式(2)で示されるホウ素含有化合物を用いてホウ酸エステル化するホウ酸エステル化合物の製造方法であって、本発明により、高いイオン伝導度を示し、かつ安全性に優れた二次電池やコンデンサ等の電気化学デバイス用の材料として有用な、水分量が低く不純物の少ないホウ酸エステル化合物、これを含有する高分子電解質およびこれを使用した二次電池を提供することができる。



(Xは1～6個の水酸基を持つ化合物の残基、アクリロイル基またはメタクリロイル基から独立に選ばれる基である。)



(Rは炭素数1～4のアルキル基である)

明 細 書

ホウ酸エステル化合物の製造方法、電気化学デバイス用電解質 および二次電池

技術分野

本発明は、オキシアルキレン基を有する化合物のホウ酸エステル化合物の製造方法、該ホウ酸エステル化合物またはその重合物を用いた電気化学デバイス用電解質ならびに二次電池に関する。

背景技術

近年、電子製品の高性能化、小型化に対する要求が強く、そのエネルギー源であるリチウムイオン二次電池などの電池材料に対しても、小型化、軽量化でかつ高容量、高エネルギー密度が求められ、種々の研究開発が行われている。リチウムイオン二次電池は一般的に金属酸化物を正極、炭素材料等を負極に、そして極間にセパレーターと電解液を挟んだ構造をしている。これは高エネルギー密度を有する二次電池であり実用化されているが、現在ではさらに性能の向上が望まれている。

そのような要求に応える目的から、従来の電解質溶液に代わる新しいイオン伝導体として、固体電解質を全固体一次電池、二次電池、コンデンサ等の電気化学デバイスへに応用する試みがなされ、このような電解質として高分子化合物を使用したいわゆる高分子電解質が種々検討されている。高分子電解質は可塑性を有し、機械的衝撃にも追従し、さらに電極と電解質間でのイオン電子交換反応に際して生じる電極の体積変化にも追従し得る特徴を有している。このような高分子電

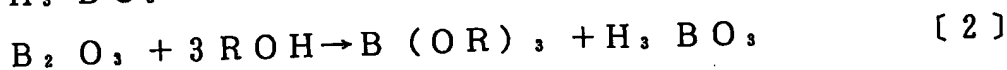
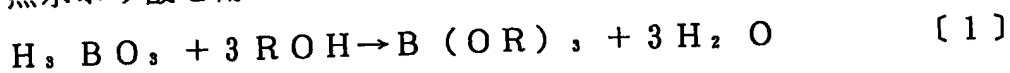
解質としては、米国特許第4303748号明細書ではポリアルキレンオキシドにアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を溶解した固体電解質が提案されているが、前記塩類の溶解に時間を要するために作業効率に劣り、イオン伝導度が不十分で、さらに極材との接触抵抗が高いといった課題が残されている。このようにイオン伝導度が不十分で、接触抵抗が高い場合には、充電および放電時の電流密度が充分に得られず、大電流を必要とする用途には適用できず、用途が限定されてしまう。

上記の固体電解質の欠点を克服するため、ポリ(メタ)アクリレートの主鎖として側鎖および／または架橋鎖としてポリアルキレングリコール鎖を導入した高分子にアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を溶解した固体電解質が数多く提案されている。このような高分子電解質として、例えば特公平3-73081号公報にはアクリロイル変性ポリアルキレンオキシドにアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を溶解した固体電解質が提案されているが、ここにおいてもイオン伝導度が不十分で、さらに充放電に関与するカチオン成分の移動度が低いといった課題が残されている。このようにイオン伝導度が不十分でカチオン成分の移動度が低い場合、上述のように、用途が限定され、さらに対アニオンの移動によって好ましくない副反応が発生し得るため充放電サイクルによって劣化が起こるという問題もあった。

上記アルキレンオキシド誘導体の開環重合物を主成分とする高分子電解質での充放電に寄与し得るイオンの移動を制御する目的から、特開平11-54151号公報や特開2001-55441号公報には前記金属塩の対陰イオンを捕捉するボロキシン環のような三官能ホウ素化合物を使用した電解質が提案されている。しかしながらこれらの化合物を得るために使用するホウ素含有化合物にはオルトホウ酸や酸

化ホウ素が使用されており、この場合、反応時に水が脱離生成し、さらに得られた上記化合物もまた水によって容易に加水分解する性質を有しているため、生成水の除去が非常に困難である。このために得られる化合物中への水分の残存が避けがたく、電解質基材として使用した場合の障害となる恐れがある。また特開 2001-72876 号公報、特開 2001-72877 号公報にはホウ素を含有する化合物の電解質が提案され、これらの化合物を得るために使用するホウ素の基材としてはボランが挙げられている。しかしボランは活性が非常に強く、空気中では自ら燃焼性を示すことから、ホウ素を含有する化合物の製造に当たっては取り扱いが困難であり、さらに重合性基を有する化合物との反応に使用した際には重合性基を損なう恐れがある。

一方で、高分子ホウ酸エステルを電解質に用いることが提案されている。ホウ酸エステル化合物は、アルコールとホウ酸または無水ホウ酸と反応させることにより得られることが知られている。すなわち、アルコールとホウ酸を用いる場合では式〔1〕のように、アルコールと無水ホウ酸を用いる場合では式〔2〕のようになる。



しかしながら、ホウ酸エステル化合物は極めて加水分解性が高く、水と接触するとホウ酸とアルコールを生成する。これは、式〔1〕の逆反応である。実際、式〔1〕は平衡反応であるが、その平衡は極端に左に、つまりホウ酸エステルを加水分解し、ホウ酸とアルコールを生成する方向に片寄っており、通常操作では、ホウ酸エステルの収率は極めて低くなる。このため、アルコールとホウ酸を反応させる方法では、通常はベンゼン等の共沸脱水剤を用い、反応で生成する反応液中の水を順次除去することにより、前記式中の平衡を右に移動させ

、目的物を回収する方法が取られている。しかし、この方法においても、式〔1〕の平衡が極端に左に片寄っているため、反応率が高くなるにつれ脱水効率が悪くなり、水の低減には限界がある。さらに、高純度なホウ酸エステルを得るには、ホウ酸およびアルコールの低減が必要という問題がある。

すなわち、アルコールを過剰に用いる場合、反応速度を上げることができ、脱水効率についても有利な点がある反面、分子量の大きなアルコールや、温度を上げると重合の危険性がある重合性基を有するアルコールでは、蒸発させることが困難であり、系内に残存することになる。このような水酸基を有する化合物が系内に残存すると、電気化学デバイスの用途によっては性能を著しく悪化させることがある。

またホウ酸を過剰に用いる場合、ホウ酸とホウ酸エステルの混合物が得られるが、このホウ酸とホウ酸エステルの混合物を加熱すると、ホウ酸エステルが分解され、収率が低下するという問題点が挙げられる。この解決手段として、例えば、特開平 3-74390 号公報には、酸化ホウ素と脂肪族アルコールを反応させてホウ酸エステルとホウ酸を含む反応液を得、該反応液からホウ酸を濾別した後、濾液を蒸留する方法が示されており、これは前述したとおりホウ酸を濾別しないまま蒸留すると、ホウ酸エステルやホウ酸の分解が促進され、目的物の収率が低下することによるという旨が示されている。しかし、この方法では、脂肪族アルコールのホウ酸エステル化合物などの、ホウ酸を濾別することが出来る化合物でありかつ蒸留精製を行うことの出来る化合物に限られてしまう。

これに対し、式〔2〕で示した、無水ホウ酸を使用する方法では、共沸脱水剤を用いなくとも供給したホウ素の 50% をホウ酸エステルとして得ることができる。しかし、残りのホウ酸は式〔1〕と同様な

反応でホウ酸エステル化することになるため、前述したとおり、高純度なホウ酸エステルを得るには限界がある。

このように不純物を多く含有するホウ酸エステルを電解質原料として使用した場合、電極被膜抵抗の増大、充放電サイクル特性の低下、電位安定性の低下等の、電解質特性を低下させる可能性が高いといった問題がある。また、リチウムイオン二次電池用電解質に限ると、ホウ酸エステル化合物中に含まれる不純物とリチウムが反応し、気体が発生する可能性が高く、電池の安全性を低下させるといった問題もある。

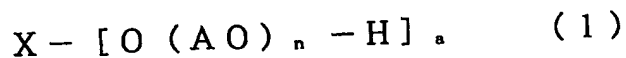
このように、電気化学デバイス用電解質等に使用するホウ酸エステル化合物においては、水等の不純物を低減する高純度化が望まれている。

発明の開示

本発明は、高いイオン伝導度を示し、かつ安全性に優れた二次電池やコンデンサ等の電気化学デバイス用の材料として有用で、かつ水分量が低く不純物の少ないホウ酸エステル化合物の製造方法、これを含む高分子電解質およびこれを使用した二次電池を提供することを目的とする。

すなわち本発明は、以下の通りである。

(A) 式(1)で示される化合物を、式(2)で示されるホウ素含有化合物を用いてホウ酸エステル化することを特徴とするホウ酸エステル化合物の製造方法、



(Xは1～6個の水酸基を持つ化合物の残基、アクリロイル基及びメタクリロイル基から選ばれる基であり、AOは炭素数2～4のオキシ

アルキレン基、 n は0～600、 a は1～6であり、かつ $n \times a = 0 \sim 600$ である。)

(RO), -B (2)

(Rは炭素数1～4のアルキル基である。)

(B) 式(1)で示される化合物の平均分子量が110以上である前記(A)のホウ酸エステル化合物の製造方法、

(C) 式(1)で示される化合物および式(2)で示されるホウ素含有化合物を反応させると共に、式(2)で示されるホウ素含有化合物および反応によって生成する式(3)で示されるアルコールの蒸留を行うことを特徴とする前記(A)または(B)のホウ酸エステル化合物の製造方法、

ROH (3)

(Rは炭素数1～4のアルキル基である。)

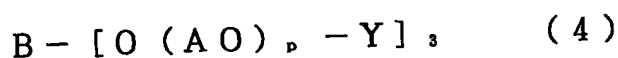
(D) 式(1)で示される化合物の水酸基1モルに対し、式(2)で示されるホウ素含有化合物を1/3モル倍以上用いることを特徴とする前記(A)～(C)のいずれかのホウ酸エステル化合物の製造方法、

(E) 得られたホウ酸エステル化合物中の、カールフィッシャー滴定法によって測定された水分含有量が1000ppm以下であることを特徴とする前記(A)～(D)のいずれかのホウ酸エステルの製造方法、

(F) 前記(A)～(E)のいずれかの製造方法によって得られたホウ酸エステル化合物またはその重合物を含有する電気化学デバイス用電解質、

(G) 前記(F)の電気化学デバイス用電解質を用いる二次電池、及び

(H) カールフィッシャー滴定法によって測定された水分含有量が 1000ppm 以下であり、式(4)で示されるホウ酸エステル化合物またはその重合物を含有する電気化学デバイス用電解質。



(Yはアクリロイル基、メタクリロイル基及び炭素数1～4のアルキル基から選ばれる基であり、その少なくとも一つがアクリロイル基またはメタクリロイル基である。AOは炭素数2～4のオキシアルキレン基、pは1～600である。)

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の製造方法で用いる式(1)で示される化合物において、Xは1～6個の水酸基を持つ化合物の残基、アクリロイル基及びメタクリロイル基から選ばれる基である。ここで、水酸基をもつ化合物の残基とは、それぞれの化合物から水酸基を除いた基である。

式(1)においてAOで示される炭素数2～4のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基などが挙げられ、好ましくはオキシエチレン基またはオキシプロピレン基である。またこれらを1種または2種以上組み合わせたものでもよく、2種以上有する時の重合形式はブロック状、ランダム状のいずれでもよい。

nは炭素数2～4のオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、0～600である。イオン伝導度を得る目的から好ましくは1～200、より好ましくは1～100である。600を超えるとホウ素の導入量が少なく、電解質として使用した際の陰イオン補足能の発現が困難となる。

aは1～6であり、好ましくは1～4、特に好ましくは1である。
ここで $n \times a$ は0～600であり、好ましくは1～400、より好ましくは1～200である。600を超えるとホウ酸エステル結合の導入量が少なくなり陰イオン捕捉能の発現が困難となることから、高いイオン伝導度を得難くなる。

本発明におけるホウ酸エステル化合物の基質となる式(1)で示される化合物は、通常の開環重合により得ることができる。例えば、1～6個の水酸基を持つ化合物に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、ナトリウムメトキシド等のアルカリ金属化合物、三フッ化ホウ素エーテラート、四塩化錫、三塩化アルミニウム等のルイス酸等の開環重合触媒を用いて、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフランなどの炭素数2～4のアルキレンオキシドを所定のモル比で重合させることで合成することができる。

式(1)においてXで表される1～6個の水酸基を持つ化合物としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-オクチルアルコール、イソオクチルアルコール、デシルアルコール、ドデシルアルコール、トリデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オクタデシルアルコール、オクタデセニルアルコール、イコシルアルコール、テトライコシルアルコール、アリルアルコール、メタリルアルコール、ヒドロキシエチルビニルエーテル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル、メタクリル

酸 2-ヒドロキシブチル、アクリル酸 4-ヒドロキシブチル、メタクリル酸 4-ヒドロキシブチル、グリセロール-1, 3-ジメタクリレート、グリセロール-1, 3-ジアクリレート、グリセロール-1-アクリレート-3-メタクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、フェノール、4-エチルフェノール、p-オキシ安息香酸メチル、p-tert-オクチルフェノール、ドデシルフェノール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、ノニルフェノール、フェニルフェノール、4-フェノキシフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-(メトキシエチル)フェノール、4-メトキシフェノール、グアヤコール、グエトール、p-(α -クミル)フェノール、クレゾール、4-シアノ-4'-ヒドロキシビフェニル、キシレノール、n-ヘプチルパラベン等のモノオール；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタジオール、グリセロールモノメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、カテコール、ハイドロキノン、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノール A、水素化ビスフェノール A、レゾルシン、4-tert-ブチルカテコール、2-tert-ブチルヒドロキノン等のジオール；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ジグリセリンモノメタクリレート、ジグリセリンモノアクリレート、フロログルシノール等のトリオール；ペンタエリスリトール、ジグリセリン等のテトラオール、トリグリセリン等のペンタオール；テトラグリセリン、ジペンタエリスリトール等のヘキサオール；が挙げられる。

Xとして好ましくはメチルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、アクリル酸 2-ヒドロキシ

エチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、グリセロールモノメタクリレートおよびグリセロールモノアクリレートの残基、アクリロイル基およびメタクリロイル基である。

ホウ素含有化合物と反応生成物の蒸留と反応を同時に行う本発明の製造方法では、式(1)で示される化合物が、アクリロイル基またはメタクリロイル基を持つことが、熱負荷を少なく製造することができ重合性基を損なわない点から好ましい。

式(1)で示される化合物の平均分子量は数平均分子量で 110 以上、更に 110 ~ 30,000 であることが好ましい。該平均分子量が 110 以上であると、式(1)で示される化合物を十分反応液中に留めておくことができるため、反応率を上げることができる。また、前記蒸留を行う場合は、留出物を簡単に回収利用できるため好ましい。

また、式(1)で示される化合物は 1 種または 2 種以上を組み合わせ用いることができる。2 種以上用いるときは、混合物の水酸基価が 430 以下であることが好ましい。

式(1)で示される化合物は、予め低水分化されていることが好ましく、水分量としては 0.5 重量%以下に低水分化されているものが好ましい。水分を多く含有する場合、ホウ酸エステルの加水分解によって生成したホウ酸が系内に残存してしまい、電気化学デバイス用の電解質に用いた場合、その性能を損なう恐れがある。

本発明に用いられる式(2)で示されるホウ素含有化合物の R としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、2-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基などが挙げられる。ホウ酸エステル化の際に生成するアルコールの除去のし易さの

点から、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

また、式(2)で示されるホウ素含有化合物は1種または2種以上を組み合わせ用いることができるが、蒸留制御や原料の回収精製が簡易であるため1種のみで用いる方が好ましい。

本発明のホウ酸エステル化合物の製造においては、式(1)で示される化合物に式(2)で示されるホウ素含有化合物を加え、30～200℃にて不活性ガス通気下でホウ酸エステル交換反応を行う。その後、生成する式(3)で示されるアルコールを大気圧下もしくは不活性ガス雰囲気加圧下から0.013kPaの圧力下で除去し、ホウ酸エステル交換反応を進行させる。

式(1)で示される化合物が(メタ)アクリロイル基(以下、(メタ)アクリロイルはアクリロイルまたはメタクリロイルを示す)を持たない場合には前記反応温度は好ましくは50～200℃であり、より好ましくは60～150℃である。また、この場合、反応釜内に窒素ガスを適量通気するのが好ましい。反応温度が低いと脱離する低分子アルコールの除去によるホウ酸エステル交換反応の進行が遅くなり、200℃より高いと式(1)で示される化合物の熱劣化がおりやすくなる。

また式(1)で示される化合物が(メタ)アクリロイル基を有する場合には、前記反応温度は好ましくは30～120℃であり、より好ましくは60～90℃である。また、この場合、反応釜内に乾燥空気を適量通気するのが好ましい。反応温度が低いと脱離する低分子アルコールの除去によるホウ酸エステル交換反応の進行が遅くなり、200℃より高いと(メタ)アクリロイル基の保持が困難となる場合がある。

反応時の圧力は、温度、式(2)で示されるホウ素含有化合物の種類などにより、適宜決定できるが、不活性ガス雰囲気加圧下から0.013kPaの範囲であることが好ましい。0.013kPaよりも低いと式(2)で示されるホウ素含有化合物を十分反応液中に留めておくことが難しく、不活性ガス雰囲気加圧下あるいは大気圧よりも高い場合は、式(3)で示されるアルコールを除去する場合、温度が高くなりすぎ、化合物の熱劣化を引き起こす場合がある。本発明のホウ酸エステル化合物の純度を上げるためには、最終的に0.013~6.67kPaの減圧下で揮発成分の除去を行うことが好ましい。反応条件は反応の進行に伴って、上記で示された範囲内で変化させてもよい。

反応時間は、0.5~100時間であり、好ましくは2~50時間である。また、この時間で反応を終了させるように条件および装置を選定することができる。0.5時間より短いと式(3)で示される低分子アルコールの除去が困難であることがあり、100時間を超える場合は、式(1)で示される化合物および生成したホウ酸エステルの劣化が進行しやすくなる。式(1)で示される化合物が(メタ)アクリロイル基を有する場合には、(メタ)アクリロイル基の重合反応を抑制するために、反応時間は2~30時間であることがより好ましい。

上記反応においては、式(1)で示される化合物と式(2)で示される化合物を所定量混合して、乾燥空気または不活性ガス雰囲気下において、0.5~5時間混合を行うことが好ましい。その後、6.67kPa以下の減圧下、60~120℃で揮発分の除去を行うことが好ましい。

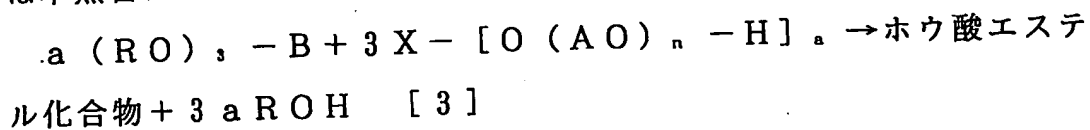
減圧を行う際は、反応温度を保ったまま、徐々に減圧を行うことが

さらに好ましい。

反応中に系内に通じる乾燥空気は、特に制限はないものの、好ましくは凝縮型エアードライヤー等によって乾燥させたものであり、式(2)で示されるホウ素含有化合物や目的のホウ酸エステル化合物が加水分解し易いため、ガス中の水分は低い必要があり、例えば、露点-10℃以下である。

本発明に用いられる式(2)で示されるホウ素含有化合物は、ホウ酸エステル化反応の際には、式(1)で示される水酸基含有化合物とのエステル交換反応によって式(3)で示される低分子アルコールが生成する。例えば、式(2)で示されるホウ素含有化合物がホウ酸トリメチルである場合、式(3)で示される低分子アルコールはメタノールとなる。式(2)で示されるホウ素含有化合物を2種以上使用する場合には、式(3)で示される低分子アルコールも2種以上となる。

本発明のホウ酸エステル化合物の製造方法は、式(1)で示される化合物に式(2)で示されるホウ素含有化合物を加え、反応を行う方法であるが、好ましくは、その後または同時に、反応によって生成する式(3)で示される低分子アルコールと、式(2)で示されるホウ素含有化合物を蒸留することでホウ酸エステル化合物を得ることができる。蒸留は通常、単蒸留と精留に区別されるが、本発明で行う蒸留は単蒸留だけでなく精留も包含している。



本発明における製造方法は式[3]で示される平衡反応を利用して、高純度なホウ酸エステル化合物を製造する方法である。式(1)で示される化合物の水酸基1モルに対して、ホウ素原子1/3モルの比

率において、ホウ酸エステルが生成する。ホウ酸エステル化の割合は、反応温度、反応時間や水酸基とホウ素原子のモル比率などによって任意に調整可能であり、好ましくは反応率が50～100%、より好ましくは65～100%の範囲のホウ酸エステル化合物である。

ホウ酸エステル化の割合を高くするには、式(3)で示されるアルコールを効率よく除去し、反応を進行させることである。ただし、式(3)で示されるアルコールと式(2)で示されるホウ素含有化合物は、それらの沸点が非常に近くしかも最低共沸混合物を形成する組み合わせであるものが多いため、式(3)で示されるアルコールを効率よく除去するために蒸留操作を用いることが好ましい。

蒸留条件としては、温度30～200℃、圧力が不活性ガス雰囲気加圧下から0.013kPaの範囲で行うことが好ましく、0.10～110kPaの範囲であることがより好ましい。圧力がこの範囲外の場合、特殊な装置を必要としたり、蒸留制御が困難になる場合がある。

反応に使用する式(1)で示される化合物に対する式(2)で示される化合物の使用量は、式(1)で示される化合物の水酸基1モルあたり、式(2)で示されるホウ素含有化合物1/3モル以上であることが好ましい。より高純度品を得るためには、式(2)で示されるホウ素含有化合物の使用量は、式(1)で示される化合物の水酸基1モルあたり、より好ましくは0.5モル以上であり、さらに好ましくは0.67モル以上である。

また、式(2)で示されるホウ素含有化合物の使用量は、式(1)で示される化合物の構造や分子量などを考慮する必要がある。例えば、式(1)で示される化合物が高分子量である場合、式(2)で示される化合物の量が少ないと、この混合物は固体となることがあり、反

応率が十分高くない場合がある。よって、式(2)で示されるホウ素含有化合物の使用量の上限については特に制限は無いものの、通常は反応液の全重量に対して最大80重量%である。これ以上の量を用いても蒸留時間が長くなるだけでそれ以上の効果を得ることは難しい。

式(2)で示されるホウ素含有化合物をさらに追加して、蒸留を行うことも出来る。追加の方法は特に限定されないものの、一時に追加することも、連続的あるいは断続的に時間経過と共に適宜追加することも出来る。

上記反応は特に触媒を必要としないで行うことができる。3級アルコールなどの反応性の低いアルコールを用いる場合には、十分な反応速度を得るために、ナトリウム、カリウムなどを触媒として用いることができるが、精製を簡易に行うためには触媒は用いないことが好ましい。

反応に際しては、ホウ酸エステル化反応に寄与しない溶剤を適宜用いることができる。溶剤としては、式(3)で示される低分子アルコールと最低共沸組成物を形成し、式(2)で示されるホウ素含有化合物とは最低共沸組成物を形成しない非プロトン性溶剤が好ましく、具体的にはヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。これらの溶剤を使用した場合、式(2)で示されるホウ素含有化合物の留出割合が低減される効果が発現され、式(2)で示されるホウ素含有化合物の使用量を減らすことが出来る。

また、式(1)で示される化合物のうち(メタ)アクリロイル基またはアルケニル基等の重合性基を有する化合物を用いる場合には、重合性基の保護のために、ジ-tert-ブチルーヒドロキシトルエン(以下BHTと記す)、フェノチアジン等の重合禁止剤を20~1000p

ppmの量で用いることができる。重合性基を有しない化合物においても、酸化防止のため、BHT等の酸化防止剤を1～1000ppmの量で用いることができる。

本発明の製造方法によって得られたホウ酸エステル化合物は、特に精製を行わなくてもよいが、本発明の効果を阻害しない範囲で種々の精製を行うことが出来、例えば、濾過、吸着処理、抽出、蒸留、再結晶、乾燥等を行うことが出来る。ホウ酸エステル化合物は加水分解性の高い化合物であるので、上記処理は吸湿または加水分解しない条件で行うことが好ましく、例えば、吸着剤で処理する場合、加熱乾燥した吸着剤を使用することが好ましい。

本発明の製造方法により得られたホウ酸エステル化合物は、カールフィッシャー滴定法によって測定された水分含有量が1000ppm以下、好ましくは900ppm以下であり、更に好ましくは350ppm以下であり、特に好ましくは100ppm以下である。

カールフィッシャー滴定法による水分含有量の測定では、メタノールを測定用溶媒として用いる。この測定では、ホウ酸エステル化合物中に存在する水だけでなく、微量に存在するオルトホウ酸、無水ホウ酸などの不純物の量も同時に測定できる。これらの水及び不純物を多く含有するホウ酸エステル化合物を電解質原料として使用する場合、電極被膜抵抗の増大、電位安定性の低下等の特性を劣化させる恐れが高くなる。また、リチウムイオン二次電池用電解質として用いる場合、ホウ酸エステル化合物中に含まれる水及び不純物とリチウムや支持塩が反応したり、充放電時に電気分解を起こしたり、気体を発生する可能性が高くなることから、電池の安全性を低下させるといった問題が起こる。

本発明においては、カールフィッシャー滴定法による水分含有量の

測定は以下の方法で行うことができる。なお、下記条件以外は、日本工業規格 J I S K 1 5 5 7 6 . 5 に準拠して行う。

カールフィッシャー測定用脱水メタノール 1 0 0 m l を溶剤として用い、容量滴定法によって水分含有量の測定を行う。滴定液は力価 3 m g H₂O / g の試薬を用いる。水分含有量の少ないものについては、J I S K 1 5 5 7 6 . 5 に規定されたサンプル量 2 0 g より多くの試料（例えば 4 0 g）を測定に供し水分含有量を求める。試料はシリンジで測定容器に投入する。また、すべての試料について、二つの測定値の平均をとり、有効数字 2 桁（3 桁目を四捨五入）とする。

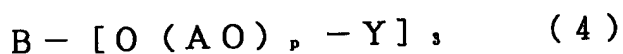
本発明の製造方法によって得られた、ホウ酸エステル化合物中には、化合物の構造、精製方法等によるが、式（2）で示されるホウ素含有化合物が微量含まれることがある。本発明によって得られたホウ酸エステル化合物を電気化学デバイス用電解質として用いる場合、式（2）で示されるホウ素含有化合物が有する揮発性のために、電気化学デバイスの膨張、液漏れの恐れがあるため、その量は 5 重量% 以下まで低減されていることが好ましい。

本発明の製造方法では、式（2）で示されるホウ素含有化合物と式（3）で示される低分子アルコールの混合物が留出物として得られる。これらの留出物は全て再利用することができ、例えば、アルキルアルコールとホウ酸の反応によって得られるホウ酸エステルの製造用原料として使用することができる。また、式（2）で示されるホウ素含有化合物を主成分とする留出物は、本発明の製造方法の原料として再使用することができる。

本発明の製造方法を行う装置は、当業界における公知の装置から適宜選定でき、その材質もガラス、ステンレス等公知の材質から適宜選

定できる。また、反応条件を考慮し、伝熱面積、熱媒体等も適宜選定することが出来る。精留を行う場合は、精留塔が必要であるが、その分離形式、理論段数、塔径などは反応条件に合わせて適宜選定することができる。また、ホウ酸エステル化合物は加水分解し易いため、装置内は予め乾燥されていることが好ましい。

本発明は、また、カールフィッシャー滴定法によって測定された水分含有量が1000ppm以下であり、式(4)で示されるホウ酸エステル化合物またはその重合物を含有する電気化学デバイス用電解質に関する。



(Yはアクリロイル基、メタクリロイル基及び炭素数1～4のアルキル基から選ばれる基であり、その少なくとも一つがアクリロイル基またはメタクリロイル基である。AOは炭素数2～4のオキシアルキレン基、pは1～600である。)

上記電気化学デバイス用電解質は、カールフィッシャー滴定法によって測定された水分含有量が1000ppm以下であり、好ましくは900ppm以下、更に好ましくは350ppm以下、特に好ましくは100ppm以下である。式(4)で示されるホウ酸エステル化合物またはその重合物は、電気化学デバイス用電解質として有用であり、このような電解質を使用することにより、陰イオン捕捉能の発現と高いイオン伝導度を得ることができ、安全性および電気特性に優れた電解質を得ることができる。なお、式(4)において、AOで表される炭素数2～4のオキシアルキレン基については、式(1)について規定したものと同様である。また、Yで表される炭素数1～4のアルキル基としては、式(1)におけるXで表される1～6の水酸基を持つ化合物の残基のうち、炭素数1～4のアルキル基が挙げられる。p

は炭素数 2 ～ 4 のオキシアルキレン基の平均付加モル数であり 1 ～ 600 である。イオン伝導度を得る目的から好ましくは 1 ～ 200、より好ましくは 1 ～ 100 である。この値が 600 を超えるとホウ素の導入量が少なく、電解質として使用した際の陰イオン補足能の発現が困難となる。

上記電気化学デバイス用電解質は、二次電池、電気二重層コンデンサ等の電解質として使用することができ、二次電池用電解質として有用であり、特にリチウムイオン二次電池用電解質として有用である。さらに、その二次電池用電解質を用いた二次電池として使用することができる。

上記のホウ酸エステル化合物としては、本発明においては、前記本発明のホウ酸エステル化合物の製造方法、すなわち式 (1) の化合物と式 (2) のホウ酸含有化合物を用いて得られるホウ酸エステル化合物を好ましく用いることができる。

本発明に係るホウ酸エステル化合物のうち重合性基を有する化合物は、これに含まれる重合性基を重合させた形で使用する。重合は、加熱、紫外線、可視光、電子線などのエネルギーによってなされるが、適宜、公知の重合開始剤を使用しても良い。重合後の数平均分子量は 50,000 ～ 10,000,000 であるものが好ましく、50,000 を下回ると得られるフィルムの自立性や可溶性の発現が得難くなることがある。

本発明に係るホウ酸エステル化合物は、1 種または 2 種以上を混合して使用することができる。配合によっては、混合して使用することにより機械的特性の向上や二次電池用電解質として使用した際のイオン伝導度の向上が望まれる。

例えば、本発明の製造方法で得られるホウ酸エステル化合物の場合

、式（１）で示される化合物のうち重合性基を有するものと、持たないものを同時に用いてホウ酸エステル化することで、重合性基の導入量、ホウ酸エステル基の導入量を任意に制御することができ、材料設計の点からも非常に有用である。

本発明に係るホウ酸エステル化合物は、充放電に寄与し得るイオンの移動を制御する効果を得る目的から、有機高分子化合物中に５～１００重量％用いるのが好ましく、１０～１００重量％用いるのがより好ましい。

本発明に係るホウ酸エステル化合物を使用した電解質では、ホウ素によるカチオン輸率の向上によってイオン伝導度の向上と、それに伴う電気化学デバイス用電解質としての性能改善が達成できる。さらに、ホウ酸エステル化合物の水分が本質的に低いため、電解質として使用した際に他の金属部材、金属成分等の腐食の発生や、水の電気分解反応によるガス発生から起こる内圧上昇の問題が排除されることから非常に有用である。

本発明に係るホウ酸エステル化合物のうち重合性基を有する化合物では、ホウ酸エステル基がポリマーマトリクスと同一分子中に固定されているために、高いイオン伝導度と両立して、フィルム安定性がより優れる。また、重合性基を有するホウ酸エステル化合物の場合には、ホウ酸エステル基がポリマーマトリクスと同一分子中にあるため、イオン性化合物以外の第三成分を添加することなく使用することもでき、電解質フィルムを得る際の工程の単純化が可能であり、非常に有用である。

本発明の電気化学デバイス用電解質は、種々の方法で調製可能である。その調製方法は特に限定されないが、例えば、ホウ酸エステル化合物と他の重合性有機化合物と混合して、これにイオン性化合物を溶

解させ、キャストイングした後に加熱して重合させることで力学的強度を有する高分子電解質薄膜を得ることができる。また例えば、重合性を有するホウ酸エステル化合物の場合には、イオン性化合物を溶解させて溶液を調製し、これを加熱によりキャストイングして熱重合させることで、力学的強度を有する高分子電解質薄膜を得ることができる。必要に応じて、紫外線、可視光、電子線等のエネルギー線を照射することで重合性化合物の重合による薄膜を得ることもできる。また、例えば、重合性を有するホウ酸エステル化合物の重合体とイオン性化合物を良く混練し成形することで、電気化学デバイス用電解質薄膜を得ることができる。

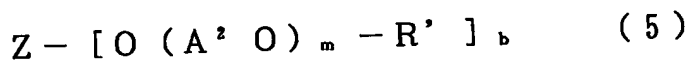
電気化学デバイス用電解質はイオン性化合物およびホウ酸エステル化合物を含有する有機高分子化合物からなる。有機高分子化合物は、本発明の効果を妨げない範囲でホウ酸エステル以外の他の有機高分子化合物または重合性化合物を含有してもよい。

他の有機高分子化合物としては、例えばポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸メチル共重合体、メタクリル酸-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン-メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル-スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート共重合体等が挙げられる。

また、本発明に用いられるホウ酸エステル化合物に他の重合性化合物を予め混合し、イオン性化合物を溶解させて、かかる後に重合しても良い。

他の重合性化合物としては、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル等のアルキルアクリレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチ

ル等のアルキルメタクリレート、下記式(5)で示されるポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、スチレン、ジビニルベンゼンなどが挙げられ、下記式(5)で示されるポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートを用いることが好ましい。



(Zは1～4個の水酸基を持つ化合物の残基、水素原子、アクリロイル基またはメタクリロイル基であり、 A^2O は炭素数2～4のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物であり、mは0～150、bは1～4であり、かつ $m \times b = 0 \sim 300$ であり、 R' は水素原子、炭素数1～8の炭化水素基、シアノエチル基、アクリロイル基またはメタクリロイル基であり、分子中に少なくとも一つはアクリロイル基またはメタクリロイル基を含む。)

式(5)においてZで表される1～4個の水酸基を持つ化合物としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-オクチルアルコール、イソオクチルアルコール、デシルアルコール、ドデシルアルコール、トリデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オクタデシルアルコール、オクタデセニルアルコール、イコシルアルコール、テトライコシルアルコール、アリルアルコール、メタリルアルコール、ヒドロキシエチルビニルエーテル等のモノオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール等のジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン等のトリオール、ペンタエリスリトール、ジグリセリン等のテトラオールが挙げられる。

Zとしては好ましくはメチルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリンの残基、および水素原子、アクリロイル基、メタクリロイル基、より好ましくはメチルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールの残基、水素原子、アクリロイル基、メタクリロイル基である。

式(5)においてA² Oで示される炭素数2~4のオキシアルキレン基は、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基などが挙げられ、好ましくはオキシエチレン基またはオキシプロピレン基である。またこれらの1種または2種以上の混合物でもよく、2種以上の時の重合形式はブロック状、ランダム状のいずれでもよい。

式(5)で示される化合物は分子中に少なくとも一つはアクリロイル基またはメタクリロイル基をもつ。

本発明の電気化学デバイス用電解質に用いられるイオン性化合物は、有機高分子化合物に対して任意の比率で混合することができるが、イオン性化合物に含まれるアルカリ金属1モルに対して、ホウ酸エステル化合物に含まれるオキシアルキレン単位の総数2~30モル、更には2~20モルの比率となるように混合するのが、有機高分子化合物のガラス転移温度低下によるイオン伝導度への寄与およびキャリア数の増大によるイオン伝導度向上の点からより好ましい。特に、アルカリ金属1モルに対してオキシアルキレン単位の総数4~20モルの比率となるように混合するのが、イオン性化合物の解離の促進の点から好ましい。

なお、ホウ酸エステル化合物以外のオキシアルキレン単位を有する化合物を配合する場合、そのオキシアルキレン単位もあわせてイオン

性化合物の配合量を設定する。

本発明の電気化学デバイス用電解質に用いられるイオン性化合物の種類は特に限定されるものではなく、コンデンサ用途においては、例えば $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBF}_4$ 等の4級アンモニウム塩、 AgClO_4 等の遷移金属塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{PBF}_4$ 等の4級ホスホニウム塩、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 LiI 、 LiSCN 、 NaBr 、 NaI 、 NaSCN 、 KI 、 KSCN などのアルカリ金属塩、p-トルエンスルホン酸等の有機酸およびその塩などが挙げられ、好ましくは出力電圧が高く得られ、解離定数大きい点から、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、アルカリ金属塩である。

本発明の二次電池用電解質に用いられるイオン性化合物としては、例えば LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 LiI 、 LiSCN 、 NaBr 、 NaI 、 NaSCN 、 KI 、 KSCN などのアルカリ金属塩が挙げられ、好ましくは LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 LiI 、 LiSCN などのリチウム塩である。

さらに本発明の二次電池用電解質には、イオン伝導性または強誘電性の塩、ガラスの粉末などを添加することができる。このような塩またはガラスの粉末としては、例えば SnO_2 、 BaTiO_3 、 LaTiO_3 などが挙げられる。

本発明の効果を妨げなければ、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、テトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル等の液体の電解質基材を混合して使用してもよい。

本発明の高分子電解質と、従来公知の正極材料、負極材料を組み合わせることで、イオン伝導度、充放電サイクル特性、安全性に優れた二次電池を得ることが可能である。

本発明のホウ酸エステル化合物の製造方法は、前記式(2)で示されるホウ素含有化合物を用いるものであり、ホウ酸エステルの製造に從來から用いられているホウ素含有化合物である酸化ホウ素やオルトホウ酸などのようにホウ酸エステル化反応する際の水の発生が本質的に見られず、式(1)で示される化合物と式(2)で示される化合物のホウ酸エステル交換反応によって発生する低分子アルコールの除去が容易であることから、反応に要する時間の短縮が可能であり、生産の効率に優れている。

さらに、式(1)で示される化合物と式(2)で示される化合物のホウ酸エステル交換反応によって発生する式(3)で示される低分子量のアルコールを、式(2)の化合物と蒸留することにより、非常に高い反応率でホウ酸エステル化反応を進行させることが可能である。しかも、反応で消費されなかった残存する式(2)で示されるホウ素含有化合物の除去も容易であり、高純度のホウ酸エステル化合物を得ることができる。

また本発明のホウ酸エステル化合物は、ホウ酸エステル化反応する

際の水の発生がないことから水分含有量が非常に少なく、電気化学デバイス用電解質として使用した場合に、電解質の用途上含まれるイオン性化合物の分解を誘因せず、かつこれら電気化学デバイスに用いられている金属の腐食も発生させず、電気特性に優れる。

さらに、ホウ酸エステル化合物の製造に通常用いられているホウ素含有化合物である酸化ホウ素、オルトホウ酸、メタホウ酸やピロホウ酸はポリアルキレングリコール誘導体への溶解性を有するため、エステル化した後にも溶存している可能性があり、これで得られたホウ酸エステル化合物を電気化学デバイス用電解質として使用した際に、含まれるイオン性化合物とのイオン交換や、用いられている金属との反応やイオン捕捉が発生する可能性がある。本発明の製造方法では、前記式（２）で示されるホウ素含有化合物が残存した場合でも支持塩類や金属と反応や相互作用をしない形態であるため、電気特性に優れる。

。本発明の電気化学デバイス用電解質を用いた場合に、広い温度範囲に亘って高いイオン伝導度を有し、サイクル特性および安全性および安定性に優れた電気化学デバイスを得ることができる。

また本発明の製造方法で得られたホウ酸エステル化合物は、水分含有量が非常に少なく、かつ、純度が高いため、式（１）で示される化合物および式（３）で示される化合物の残存量が少ない。このような、低水分、水酸基の少ないホウ酸エステル化合物は、リチウムイオン二次電池用電解質として使用した場合に、内部抵抗の増加が非常に少なく、高性能な電解質およびその電解質を使用した良好な電池を得ることができる。

さらに、本発明のホウ酸エステル化合物の製造方法では、任意の構造を有するホウ酸エステル化合物を得ることができ、分子設計が容易

であることから様々な特性を発揮することのできる電気化学デバイスへの応用が容易に達成することができる。

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明する。

なお、以下文中において乾燥空気は凝縮型エアードライヤーを通じて脱水した空気を示し、 LiTFSI はリチウムビス(トリフルオロメタンスルホネート)イミドを示し、 LiPF_6 は六フッ化リン酸リチウムを示す。電解質組成物のイオン性化合物としての LiTFSI または LiPF_6 の添加量は、各実施例とも電解質組成物中に含まれるアルキレンオキシドのエーテル酸素 16 モルに対して、 Li イオン濃度が 1 モルの比率となっている。

実施例 1

出発物質として分子量 550 のメトキシポリエチレングリコール 550 g (1.0 モル) にホウ酸トリメチル 34.6 g (0.333 モル) を加え、攪拌しながら窒素ガス雰囲気下 60℃ まで昇温した。60℃ にて 1 時間保持したのちに温度 120℃ まで 1 時間かけて昇温した。120℃ になったのちに系内を徐々に減圧し、圧力 2.67 kPa (20 mmHg) 以下の状態を 3 時間保持し、反応の進行に伴って発生する揮発分を除去した。その後濾過することでホウ酸エステル化合物 520 g が得られた。

実施例 2

出発物質として日本油脂(株)製 プレンマー PE-350 (ポリエチレングリコール (350) モノメタクリレート) 654 g (1.5 モル) にホウ酸トリメチル 51.9 g (0.5 モル) を加え、攪拌しながら乾燥空気雰囲気下 60℃ まで昇温した。60℃ にて 1 時間保持したのちに温度 75℃ まで昇温し、75℃ になったのちに系内を徐々に減圧し、圧力 2.67 kPa 以下の状態を 6 時間保持し、反応の進

行に伴って発生する揮発分を除去した。その後濾過することで重合性
ホウ酸エステル化合物 625 g が得られた。

実施例 3

出発物質として日本油脂（株）製ブレンマーAE-400（ポリエチレングリコール（400）モノアクリレート）708 g（1.5モル）にホウ酸トリメチル 51.9 g（0.5モル）を加え、攪拌しながら乾燥空気雰囲気下 60℃まで昇温した。60℃にて1時間保持したのちに温度 70℃まで昇温し、70℃になったのちに系内を徐々に減圧し、圧力 2.67 kPa 以下の状態を6時間保持し、反応の進行に伴って発生する揮発分を除去した。その後濾過することで重合性ホウ酸エステル化合物 670 g が得られた。

実施例 4

出発物質として日本油脂（株）製ブレンマーAE-400（ポリエチレングリコール（400）モノアクリレート）944 g（2.0モル）および分子量 550 のメトキシポリエチレングリコール 550 g（1.0モル）にホウ酸トリメチル 103.8 g（1.0モル）を加え、攪拌しながら乾燥空気雰囲気下 60℃まで昇温した。60℃にて1時間保持したのちに温度 70℃まで昇温し、70℃になったのちに系内を徐々に減圧し、圧力 2.67 kPa 以下の状態を6時間保持し、反応の進行に伴って発生する揮発分を除去した。その後濾過することで重合性ホウ酸エステル化合物 1430 g が得られた。

比較例 1

出発物質として分子量 550 のメトキシポリエチレングリコール 550 g（1.0モル）に酸化ホウ素 11.6 g（0.167モル）を加え、攪拌しながら窒素ガス雰囲気下 110℃まで昇温した。110℃になったのちに系内を徐々に減圧し、圧力 2.67 kPa 以下の状

態を3時間保持し、反応の進行に伴って発生する水を除去した。その後濾過することでホウ酸エステル化合物520gが得られた。

比較例2

出発物質として日本油脂(株)製ブレンマーAE-400(ポリエチレングリコール(400)モノアクリレート)472g(1.0モル)にオルトホウ酸20.6g(0.333モル)を加え、攪拌しながら乾燥空気雰囲気下70℃まで昇温した。70℃になったのちに系内を徐々に減圧し、乾燥空気通気下にて圧力2.67kPa以下の状態を6時間保持し、反応の進行に伴って発生する水を除去した。その後濾過することで重合性ホウ酸エステル化合物を450gが得られた。

比較例3

出発物質として日本油脂(株)製ブレンマーPE-350(ポリエチレングリコール(350)モノメタクリレート)654g(1.5モル)に酸化ホウ素17.4g(0.25モル)を加え、攪拌しながら乾燥空気雰囲気下75℃まで昇温した。75℃になったのちに系内を徐々に減圧し、乾燥空気通気下にて圧力2.67kPa以下の状態を6時間保持し、反応の進行に伴って発生する水を除去した。その後濾過することで重合性ホウ酸エステル化合物を620gが得られた。

実施例1~4および比較例1~3のホウ酸エステル化合物の水分含有量を、日本工業規格JIS K1557 6.5に準拠したカールフィッシャー滴定によって、以下のように測定、算出した。

カールフィッシャー測定用脱水メタノール100mlを溶剤として用い、容量滴定法によって水分含有量の測定を行った。滴定液は、力価3mgH₂O/gの試薬を用いた。水分含有量の少ないものについ

ては、J I S K 1 5 5 7 6 . 5 に規定されたサンプル量 2 0 g より多くの試料 (4 0 g) を測定に供し水分含有量を求めた。試料はシリンジで測定容器に投入した。また、すべての試料について、二つの測定値の平均をとり、有効数字 2 桁 (3 桁目を四捨五入) とした。

実施例 5

実施例 1 のホウ酸エステル化合物 5 . 0 0 g とポリエチレングリコール (6 0 0) ジメタクリレートである日本油脂 (株) 製ブレンマー P D E - 6 0 0 を 2 . 5 0 g とメトキシポリエチレングリコール (4 0 0 0) モノメタクリレートである日本油脂 (株) 製ブレンマー P M E - 4 0 0 0 を 2 . 5 0 g とを混合し、支持塩として L i T F S I を 3 . 6 5 g 添加し、均一に溶解させた後、熱重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル 3 0 m g を混合溶解させ、シリコンウエハー上にスピンコーターを用いて塗布し、その後 8 0 ℃ のオープン中に 2 時間静置して熱重合させることで厚さ 1 0 0 μ m のイオン伝導性高分子組成物 (高分子電解質) を得た。

実施例 6

実施例 3 の重合性ホウ酸エステル化合物 1 0 . 0 g に、支持塩として L i T F S I を 3 . 3 7 g 添加し、均一に溶解させた後、熱重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル 3 0 m g を混合溶解させ、シリコンウエハー上にスピンコーターを用いて塗布し、その後 8 0 ℃ のオープン中に 2 時間静置して熱重合させることで厚さ 1 0 0 μ m のイオン伝導性高分子組成物 (高分子電解質) を得た。

実施例 7

実施例 4 の重合性ホウ酸エステル化合物 1 0 . 0 g に、支持塩として L i T F S I を 3 . 5 5 g 添加し、均一に溶解させた後、熱重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル 3 0 m g を混合溶解させ、シ

リコンウェハー上にスピナーを用いて塗布し、その後80℃のオープン中に2時間静置して熱重合させることで厚さ100 μ mのイオン伝導性高分子組成物（高分子電解質）を得た。

実施例 8

実施例 2 の重合性ホウ酸エステル化合物 10.0 g に、支持塩として LiPF₆ を 1.71 g 添加し、均一に溶解させた後、熱重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル 30 mg を混合溶解させ、シリコンウェハー上にスピナーを用いて塗布し、その後80℃のオープン中に2時間静置して熱重合させることで厚さ100 μ mのイオン伝導性高分子組成物（高分子電解質）を得た。

実施例 9

実施例 2 の重合性ホウ酸エステル化合物 5.00 g と、メトキシポリエチレングリコール（4000）モノメタクリレートである日本油脂（株）製ブレンマーPME-4000を5.00 g とをよく混合し、支持塩として LiPF₆ を 1.91 g 添加し、均一に溶解させた後、熱重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル 30 mg を混合溶解させ、シリコンウェハー上にスピナーを用いて塗布し、その後80℃のオープン中に2時間静置して熱重合させることで厚さ100 μ mのイオン伝導性高分子組成物（高分子電解質）を得た。

比較例 4

比較例 2 の重合性ホウ酸エステル化合物 10.0 g に、支持塩として LiTFSI を 3.37 g 添加し、均一に溶解させた後、熱重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル 30 mg を混合溶解させ、シリコンウェハー上にスピナーを用いて塗布し、その後80℃のオープン中に2時間静置して熱重合させることで厚さ100 μ mのイオン伝導性高分子組成物（高分子電解質）を得た。

比較例 5

比較例 1 のホウ酸エステル化合物 5.00 g とポリエチレングリコール (400) ジアクリレートである日本油脂 (株) 製ブレンマー ADE-400 を 2.50 g とメトキシポリエチレングリコール (400) モノメタクリレートである日本油脂 (株) 製ブレンマー PME-4000 を 2.50 g とを混合し、支持塩として LiPF₆ を 1.93 g 添加し、均一に溶解させた後、熱重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル 30 mg を混合溶解させ、シリコンウエハー上にスピンコーターを用いて塗布し、その後 80℃ のオープン中に 2 時間静置して熱重合させることで厚さ 100 μm のイオン伝導性高分子組成物 (高分子電解質) を得た。

比較例 6

比較例 2 の重合性ホウ酸エステル化合物 10.0 g に、支持塩として LiPF₆ を 1.78 g 添加し、均一に溶解させた後、熱重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル 30 mg を混合溶解させ、シリコンウエハー上にスピンコーターを用いて塗布し、その後 80℃ のオープン中に 2 時間静置して熱重合させることで厚さ 100 μm のイオン伝導性高分子組成物 (高分子電解質) を得た。

比較例 7

比較例 3 の重合性ホウ酸エステル化合物 7.50 g とメトキシポリエチレングリコール (2000) モノメタクリレートである日本油脂 (株) 製ブレンマー PME-2000 を 2.50 g とを混合し、支持塩として LiPF₆ を 1.80 g 添加し、均一に溶解させた後、熱重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル 30 mg を混合溶解させ、シリコンウエハー上にスピンコーターを用いて塗布し、その後 80℃ のオープン中に 2 時間静置して熱重合させることで厚さ 100 μm

のイオン伝導性高分子組成物（高分子電解質）を得た。

実施例 5 ～ 9、比較例 4 ～ 7 で得られた高分子電解質についてフィルム成形性および安定性の評価を行った。

フィルム成形性は電気化学デバイス用電解質として使用するにあたって、いずれも申し分ない性状が得られた。

高分子電解質の安定性は次の方法で評価をおこなった。

各高分子電解質フィルムを厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の金属リチウム箔 2 枚に挟み込んだ物をアルゴン雰囲気下 50°C の恒温槽に入れ、1 日後および 7 日後の電解質フィルムの外観およびリチウム箔の電解質フィルムとの接触面の状態を観察した。

○：電解質フィルム外観、金属リチウム箔の接触面とも全く変化無し。

△：電解質フィルム外観が着色、もしくは金属リチウム箔の接触面が一部腐食している。

×：電解質フィルム外観が着色し、さらに金属リチウム箔が明らかに腐食している。

また、イオン伝導度について実施例 5、7、9 および比較例 5、6 で得られた高分子電解質の評価をおこなった。イオン伝導度の測定は次の方法でおこなった。

上記の金属リチウム箔 2 枚に挟み込んだ物をステンレス電極に挟み込んでノンブロッキング電極を形成し、アルゴン雰囲気下、温度を変化させ、各温度における交流複素インピーダンス測定を行い、得られた複素平面上のプロット（Cole-Cole プロット）のバルク抵抗成分の半円の直径からイオン伝導度として求めた。

実施例 10

正極活物質として $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の組成式で示されるス

ピネル型構造を有するコバルト 1 / 6 置換マンガン酸リチウム粉末 7 5 重量部と、バインダーポリマーとしてポリフッ化ビニリデン粉末 5 重量部、導電材としてアセチレンブラック粉末 2 0 重量部を良く混練し、銅箔上にホットプレス法にて厚さ 1 0 0 μm 、直径 1 0 mm の正極材料を得た。アルカリ金属イオン吸蔵材として厚さ約 8 0 μm 、直径 1 0 mm の金属リチウム箔を負極材料とした。実施例 6 の高分子電解質を直径 1 0 mm に打ち抜き、前述の正極材料および負極材料にて挟み込み、さらにステンレス電極にて挟み込んで二次電池を得た。

得られた二次電池について、5 0 $^{\circ}\text{C}$ もしくは 8 0 $^{\circ}\text{C}$ にて電流密度 2 0 0 mA/m^2 にて 4 . 1 5 V まで充電した後、電流密度 2 2 0 mA/m^2 にて 3 . 5 0 V まで放電する充放電を 3 0 0 サイクル繰り返し、各電池の初期容量 (1 サイクル目)、1 0 0 サイクル目および 3 0 0 サイクル目の正極 1 k g 当たりの放電容量を、初期容量に対する百分率にて評価した。

◎ : 初期容量の 7 0 % 以上の放電容量を有する。

○ : 初期容量の 4 0 % 以上 7 0 % 未満の放電容量を有する。

△ : 初期容量の 4 0 % 未満の放電容量を有する。

× : 内部短絡発生あるいは極材の劣化、または伝導度が十分に得られない等の理由により評価不可。

実施例 1 1

高分子電解質として実施例 8 の高分子電解質を使用した他は、実施例 1 0 と同じ組成にて二次電池系を組み、実施例 1 0 と同様の条件にて充放電サイクル試験を行った。

比較例 8

高分子電解質として比較例 4 の高分子電解質を使用した他は、実施例 1 0 と同じ組成にて二次電池系を組み、実施例 1 0 と同様の条件に

て充放電サイクル試験を行った。

比較例 9

高分子電解質として比較例 7 の高分子電解質を使用した他は、実施例 10 と同じ組成にて二次電池系を組み、実施例 10 と同様の条件にて充放電サイクル試験を行った。

実施例 1～4、比較例 1～3 で得られたホウ酸エステル化合物に使用した式 (1) で示される化合物の種類、ホウ素含有化合物の種類、反応に要した減圧状態を保持した時間、水分含有量を表 1 に示す。以下、実施例および比較例の電解質組成およびイオン性化合物の種類および得られた電解質フィルムの安定性評価結果を表 2、25℃および 80℃におけるイオン伝導度の評価結果を表 3、50℃および 80℃における充放電試験の評価結果を表 4 に示す。

表 1

		式 (1) で示される化合物	式 (1) で示される化合物のモル比	反応に用いたホウ素含有化合物	水分含有量 (ppm)	反応に要した減圧時間 (hr)
実施例	1	$\text{CH}_3\text{O}-(\text{EO})_{11.8}\text{H}$	—	ホウ酸トリメチル	42	3.0
	2	$\text{MO}-(\text{EO})_{8.0}\text{H}$	—	ホウ酸トリメチル	120	6.0
	3	$\text{AO}-(\text{EO})_{8.1}\text{H}$	—	ホウ酸トリメチル	320	6.0
	4	$\text{AO}-(\text{EO})_{8.1}\text{H}/\text{CH}_3\text{O}-(\text{EO})_{11.8}\text{H}$	2/1	ホウ酸トリメチル	220	6.0
比較例	1	$\text{CH}_3\text{O}-(\text{EO})_{11.8}\text{H}$	—	無水ホウ酸	1400	3.0
	2	$\text{AO}-(\text{EO})_{8.1}\text{H}$	—	オルトホウ酸	5200	6.0
	3	$\text{MO}-(\text{EO})_{8.0}\text{H}$	—	無水ホウ酸	3700	6.0

表 2

No.		ホウ酸エステル化合物	その他の重合性化合物	ホウ酸エステル化合物／その他の重合性化合物の比 (重量比)	イオン性化合物	安定性試験結果	
						1日	7日
実施例	5	実施例 1	MO-(EO) _{13.6} -M/MO-(EO) _{90.9} -CH ₃	=50/25/25	LiTFSI	○	○
	6	実施例 3	なし	=100/0	↑	○	○
	7	実施例 4	なし	=100/0	↑	○	○
	8	実施例 2	なし	=100/0	LiPF ₆	○	○
	9	実施例 2	MO-(EO) _{90.9} -CH ₃	=50/50	↑	○	○
比較例	4	比較例 2	なし	=100/0	LiTFSI	△	×
	5	比較例 1	AO-(EO) _{9.1} -A/MO-(EO) _{90.9} -CH ₃	=50/25/25	LiPF ₆	△	×
	6	比較例 2	なし	=100/0	↑	×	×
	7	比較例 3	MO-(EO) _{45.6} -CH ₃	=75/25	↑	×	×

表 1、2 中、M はメタクリロイル基を、A はアクリロイル基を示す。
また、EO はオキシエチレン基を示す。

表 3

	No.	伝導度 (S/m)	
		25℃	80℃
実施例	5	5.75×10^{-4}	2.06×10^{-2}
	7	3.37×10^{-4}	1.55×10^{-2}
	9	1.06×10^{-4}	1.03×10^{-1}
比較例	5	2.10×10^{-7}	5.40×10^{-4}
	6	1.23×10^{-8}	3.93×10^{-4}

表 4

	No.	電解質	試験温度 (°C)	初期容量 (Ah/kg)	100サイクル目の 放電容量(Ah/kg)	評価	300サイクル目の 放電容量評価 (Ah/kg)	評価
実施例	10	実施例6	50	112	93	◎	85	◎
			80	119	98	◎	90	◎
	11	実施例8	50	115	93	◎	86	◎
			80	123	100	◎	91	◎
比較例	8	比較例4	50	84	—	×	—	×
			80	96	—	×	—	×
	9	比較例7	50	×	—	×	—	×
			80	×	—	×	—	×

比較例 1 ～ 3 の製造方法で得られたホウ酸エステル化合物では水分含有量が高いのに対し、実施例 1 ～ 4 で得られたホウ酸エステル化合物では反応の温度、時間の条件は同じにもかかわらず水分含有量が遙かに小さいことが確かめられた。

また実施例で得られたホウ酸エステル化合物を用いた電気化学デバイス用電解質では、アルカリ金属の腐食性が見られず安定性に優れ、イオン伝導度が高く、二次電池用電解質としても優れたサイクル特性を示すことが確かめられた。

実施例 1 2

出発物質として平均分子量 370 のポリエチレングリコール (6.8 モル) モノアクリレート (日本油脂 (株) 製 プレンマー AE-300) 1110 g (3.0 モル)、ホウ酸トリメチル 934.2 g (9.0 モル) 仕込み、この混合液中に BHT 0.33 g 加え、攪拌しながら乾燥空気吹き込み下、常圧で 70℃ まで昇温した。70℃ にて 1 時間保持したのちに系内を徐々に減圧し、8 時間かけて 2.67 kPa まで、70℃ を保ちながら、反応によって副生するメタノールとホ

ウ酸トリメチルの蒸留除去を行った。さらに、70℃、2.67kPaの状態を3時間保持して乾燥を行い、目的のホウ酸エステル化合物1100gが得られた。

実施例 1 3

出発物質として平均分子量290のポリエチレングリコール(4.6モル)モノメタクリレート(日本油脂(株)製ブレンマーPE-200)870g(3.0モル)、ノニルフェノール330g(1.5モル)、ホウ酸トリメチル778.5g(7.5モル)仕込み、この混合液中にBHT0.33g加え、攪拌しながら乾燥空気吹き込み下、常圧で70℃まで昇温した。70℃にて1時間保持したのちに系内を徐々に減圧し、8時間かけて2.67kPaまで、70℃を保ちながら、反応によって副生するメタノールとホウ酸トリメチルの蒸留除去を行った。さらに、70℃、2.67kPaの状態を3時間保持して乾燥を行い、目的のホウ酸エステル化合物1100gが得られた。

実施例 1 4

出発物質として平均分子量1000のメトキシポリオキシエチレン(16.5モル)プロピレングリコール(4.2モル)ランダム共重合体1500g(1.5モル)、ホウ酸トリイソプロピル470g(2.5モル)を加え、攪拌しながら窒素ガス雰囲気下130℃まで昇温した。130℃にて1時間保持したのちに系内を徐々に減圧し、8時間かけて2.67kPaまで、130℃を保ちながら、反応によって副生するイソプロパノールとホウ酸トリイソプロピルの蒸留除去を行った。さらに、130℃、2.67kPaの状態を3時間保持して乾燥を行い、目的のホウ酸エステル化合物1400gが得られた。

実施例 1 5

出発物質として平均分子量370のポリエチレングリコール(6.

8 モル) モノアクリレート (日本油脂 (株) 製 プレンマー AE-300) 185 g (0.5 モル)、平均分子量 1000 のメトキシポリオキシエチレン (16.5 モル) / ポリオキシプロピレン (4.2 モル) ランダム共重合体 1000 g (1.0 モル)、ホウ酸トリメチル 103.8 g (1.0 モル)、BHT 0.59 g を加え、攪拌しながら乾燥空気吹き込み下 60℃ まで昇温した。60℃ にて 1 時間保持したのちに系内を徐々に減圧し、4 時間かけて 2.67 kPa まで、60℃ を保ちながら、反応によって副生するメタノールとホウ酸トリメチルの蒸留除去を行った。その後、圧力を常圧に戻し、さらにホウ酸トリメチル 103.8 g (1.0 モル) を加え、60℃、圧力を常圧から 2.67 kPa まで 4 時間かけて徐々に減圧し、副生するメタノールとホウ酸トリメチルの蒸留除去を行った。その後、60℃、2.67 kPa の状態を 2 時間保持して乾燥を行い、目的のホウ酸エステル化合物 1100 g が得られた。

実施例 16

蒸留塔を備えた 3 リットルの 4 つ口フラスコに、平均分子量 290 のポリエチレングリコール (4.6 モル) モノメタクリレート (日本油脂 (株) 製 プレンマー PE-200) 928 g (3.2 モル)、平均分子量 400 のポリエチレングリコール (8.7 モル) 320 g (0.8 モル)、ホウ酸トリメチル 1246 g (12.0 モル)、BHT 0.62 g 仕込み、乾燥空気を吹き込みながら、68 kPa で還流が始まる温度 (50~65℃) まで昇温した。全還流を 30 分間行った後、還流比 10 で 5 時間、塔頂より留出させた。留出させるにしたがい、釜内温度および塔頂温度が上昇し、塔頂温度が 60℃ になってから還流比 20 でさらに 3 時間留出させた。

その後、釜内反応液に含まれるホウ酸トリメチルを釜内温度 60℃

以下、2.67 kPaまで留去させ、その後60℃、2.67 kPaの状態を2時間保持して乾燥を行い、目的のホウ酸エステル化合物1150 gを得た。

比較例 10

出発物質として平均分子量370のポリエチレングリコール(6.8モル)モノアクリレート(日本油脂(株)製ブレンマーAE-300)2220 g(6.0モル)に酸化ホウ素69.6 g(1.0モル)、BHT0.67 gを加え、攪拌しながら乾燥空気吹き込み下80℃まで昇温した。80℃となったのちに系内を徐々に減圧し、2.67 kPa以下の状態を3時間保持し、反応の進行に伴って発生する水を除去した。その後濾過することでホウ酸エステル化合物2100 gが得られた。

比較例 11

出発物質として平均分子量370のポリエチレングリコール(6.8モル)モノアクリレート(日本油脂(株)製ブレンマーAE-300)1480 g(4.0モル)、平均分子量1000のメトキシポリオキシエチレン(16.5モル)ポリオキシプロピレン(4.2モル)ランダム共重合体2000 g(2.0モル)、に酸化ホウ素55.7 g(0.8モル)を加え、攪拌しながら乾燥空気吹き込み下80℃まで昇温した。80℃となったのちに系内を徐々に減圧し、2.67 kPa以下の状態を3時間保持し、反応の進行に伴って発生する水を除去した。その後濾過することでホウ酸エステル化合物3400 gが得られた。

比較例 12

出発物質として平均分子量290のポリエチレングリコール(4.6モル)モノメタクリレート(日本油脂(株)製ブレンマーPE-2

00) 580 g (2.0 モル)、平均分子量 400 のポリエチレングリコール (8.7 モル) 200 g (0.5 モル)、にホウ酸 61.8 g (1.0 モル)、BHT 0.23 g を加え、攪拌しながら乾燥空気吹き込み下 80℃ まで昇温した。80℃ となったのちに系内を徐々に減圧し、2.67 kPa 以下の状態を 3 時間保持し、反応の進行に伴って発生する水を除去した。その後濾過することでホウ酸エステル化合物 520 g が得られた。

〔ホウ酸エステル化合物の評価〕

《水分含有量の測定方法》

前記と同様の方法で求めた。

実施例 12～16、比較例 10～12 のホウ酸エステル化合物のホウ素濃度を、以下に示す手法により求めた。

ここでは式 (1) で示される化合物のみが全てホウ酸エステル化され、その他の化合物を含有しないと仮定した時のホウ素濃度を理論ホウ素濃度と定義し、化合物の純度をホウ素濃度/理論ホウ素濃度、として示した。

《ホウ素濃度の測定方法》

グリセリン/イオン交換水 (50/50 vol) 100 ml の混合溶液中に、得られたホウ酸エステル化合物を、予想されるホウ素濃度に応じて 1～50 g 秤量し、加える。混合液を室温で 5 分間攪拌した後、フェノールフタレイン 1% 溶液 2～3 滴を該混合液に加え、フェノールフタレインの変色 (無色→紫色) が見られるまで 1/10 規定水酸化ナトリウム水溶液で滴定する。ホウ素濃度は式 (7) より求めた。

$$\text{ホウ素濃度 (mol/kg)} = (a - b) \times f / w \quad (7)$$

a : 1/10 規定水酸化ナトリウム水溶液の滴定量 (ml)

b : 空測定における 1 / 10 規定水酸化ナトリウム水溶液の滴定量 (ml)

w : 試料採取量 (g)

f : 1 / 10 規定水酸化ナトリウム水溶液のファクター

表 5

		式(1)で示される化合物	式(1)で示される化合物のモル比	水酸基価 (mgKOH/g)	式(2)で示される化合物	水分含有量 (ppm)	ホウ素濃度 (mol/kg)	純度 (%)
実施例	12	AO-(EO) _{8.8} -H	-	152	ホウ酸トリメチル	45	0.886	99
	13	MO-(EO) _{4.6} -H : C ₆ H ₁₁ -Ph-OH	2 : 1	210	ホウ酸トリメチル	29	1.213	98
	14	CHO-[EO] _{18.5} /PO _{4.2} -H	-	56	ホウ酸トリイソプロピル	54	0.336	101
	15	AO-(EO) _{8.8} -H : CHO-[EO] _{18.5} /PO _{4.2} -H	1 : 2	71	ホウ酸トリメチル	87	0.416	99
	16	MO-(EO) _{4.6} -H : HO-(EO) _{8.7} -H	4 : 1	216	ホウ酸トリメチル	51	1.269	100
比較例	10	AO-(EO) _{8.8} -H	-	152	(無水ホウ酸) 当量反応	2400	0.850	95
	11	AO-(EO) _{8.8} -H : CHO-[EO] _{18.5} /PO _{4.2} -H	1 : 2	71	(無水ホウ酸) OH基剰	960	0.332	79
	12	MO-(EO) _{4.6} -H : HO-(EO) _{8.7} -H	4 : 1	216	(オルトホウ酸) 当量反応	3400	1.193	94

※ EO はオキシエチレン基、PO はオキシプロピレン基を示す。

M はメタクリロイル基、A はアクリロイル基、Ph はフェニレン基を示す。

[/] はランダム共重合を示す。

[リチウムイオン二次電池用電解質としての評価]

[高分子電解質]

実施例 12、16 及び比較例 10、12 の各々により得られたホウ酸エステル化合物に、LiF T S I を 20 重量% となるように加え、

均一になるまで十分に混合した。その後、AIBN（アゾイソブチロニトリル）を0.1重量%加え混合し、温度80℃で熱重合反応を行った。その後、厚さ1.0mm、直径14mmの円盤状に成形し、高分子電解質を作成した。

〔正極〕

$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ で示される正極活物質を乳鉢中で粉碎し、正極活物質粉末を得た。この粉末と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比43:3:2で混合して正極合剤を調整し、直径14mmの円盤状に加圧成形および熱処理を行い、正極を作成した。

〔負極〕

所定の厚みを有する金属リチウムを直径14mmの円盤状に打ち抜いて負極を作成した。

《リチウムイオン二次電池の作成およびその評価》

上記で示される高分子電解質、正極、負極を組み合わせることにより、それぞれ実施例17、18および比較例13、14で示すリチウムイオン二次電池を作成した。この電池をアルゴン雰囲気下で密閉し、温度60℃において、初期の内部抵抗を測定した。その後、60℃で100時間保存し、その後の内部抵抗を測定した。

評価結果を表6に示す。

表 6

		高分子電解質に用いた ホウ酸エステル化合物	内部抵抗(Ω)		
			初期値	保存後の値	増加値
実施例	17	実施例12	6850	7320	470
	18	実施例16	10450	11070	620
比較例	13	比較例10	7280	9490	2210
	14	比較例12	12350	15550	3200

比較例10～12においては、水分もしくは純度の低いホウ酸エステル化合物しか得られなかったのに対し、実施例12～16によれば、水分含有量が低く、かつ反応率の高い、もしくは純度の高いホウ酸エステル化合物を得ることが可能である。

さらに、本発明による製造方法により得られたホウ酸エステル化合物は、リチウムイオン二次電池用電解質として使用した場合、保存時の内部抵抗の増加が少ない電池を得ることが可能であり、性能の高い電解質および二次電池を得ることができた。

産業上の利用分野

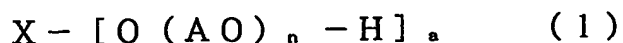
本発明の製造方法で得られたホウ酸エステル化合物は、水分含有量が非常に少なく、かつ、純度が高いため、式(1)で示される化合物および式(3)で示される化合物の残存量が少ない。このような、低水分、水酸基の少ないホウ酸エステル化合物は、リチウムイオン二次電池用電解質として使用した場合に、内部抵抗の増加が非常に少なく、高性能な電解質およびその電解質を使用した良好な電池を得ることができる。

さらに、本発明のホウ酸エステル化合物の製造方法では、任意の構

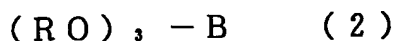
造を有するホウ酸エステル化合物を得ることができ、分子設計が容易であることから様々な特性を発揮することのできる電気化学デバイスへの応用を容易に達成することができる。

請求の範囲

1. 式(1)で示される化合物を、式(2)で示されるホウ素含有化合物を用いてホウ酸エステル化することを特徴とするホウ酸エステル化合物の製造方法。



(Xは1～6個の水酸基を持つ化合物の残基、アクリロイル基及びメタクリロイル基から選ばれる基であり、AOは炭素数2～4のオキシアルキレン基、nは0～600、aは1～6であり、かつ $n \times a = 0 \sim 600$ である。)



(Rは炭素数1～4のアルキル基である)

2. 式(1)で示される化合物の平均分子量が110以上である請求の範囲第1項に記載のホウ酸エステル化合物の製造方法。

3. 式(1)で示される化合物および式(2)で示されるホウ素含有化合物を反応させると共に、式(2)で示されるホウ素含有化合物および反応によって生成する式(3)で示されるアルコールの蒸留を行うことを特徴とする請求の範囲第1項に記載のホウ酸エステル化合物の製造方法。



(Rは炭素数1～4のアルキル基である)

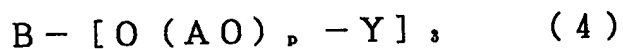
4. 式(1)で示される化合物の水酸基1モルに対し、式(2)で示されるホウ素含有化合物を1/3モル倍以上用いることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のホウ酸エステル化合物の製造方法。

5. 得られたホウ酸エステル化合物中の、カールフィッシャー滴定法によって測定された水分含有量が1000ppm以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のホウ酸エステルの製造方法。

6. 請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載の製造方法によって得られたホウ酸エステル化合物またはその重合物を含有する電気化学デバイス用電解質。

7. 請求の範囲第6項に記載の電気化学デバイス用電解質を用いる二次電池。

8. カールフィッシャー滴定法によって測定された水分含有量が1000ppm以下であり、式(4)で示されるホウ酸エステル化合物またはその重合物を含有する電気化学デバイス用電解質。



(Yはアクリロイル基、メタクリロイル基及び炭素数1～4のアルキル基から選ばれる基であり、その少なくとも一つがアクリロイル基またはメタクリロイル基である。AOは炭素数2～4のオキシアルキレン基、pは1～600である。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10049

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07F5/04, H01B1/06, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07F5/04, H01B1/06, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 47-29323 A (Mine Safety Appliances Co.), 06 November, 1972 (06.11.72), (Family: none)	1, 4 2, 3, 5
A	WO 01/18094 A1 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.), 15 March, 2001 (15.03.01), & JP 2001-72875 A & JP 2001-72876 A & JP 2001-72877 A & EP 1160268 A1	1-8
A	WO 01/39316 A1 (NOF Corp.), 31 May, 2001 (31.05.01), & JP 2001-155771 A & JP 2001-273925 A & EP 1258938 A1	1-8
P, A	JP 2002-158039 A (NOF Corp.), 31 May, 2002 (31.05.02), (Family: none)	6-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 January, 2003 (20.01.03)

Date of mailing of the international search report
04 February, 2003 (04.02.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10049

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2002-348323 A (NOF Corp.), 04 December, 2002 (04.12.02), (Family: none)	6-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10049

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The boric ester compound of claim 8 for use in an electrolyte for electrical devices is not necessarily limited to those produced by the processes of claims 1-5. The subject matter of claims 1-5 and the subject matter of claim 8 cannot hence be considered to have a common technical feature.

Consequently, the two subject matters are not considered to be a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

Therefore, it is considered that there are two inventions in this international application.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☒ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP02/10049

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07F5/04, H01B1/06, H01M10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07F5/04, H01B1/06, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)、CAOLD (STN)、REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 47-29323 A (マイン・セイブテイ・アプライアンス・カンパニー) 1972. 11. 06 (ファミリーなし)	1, 4 2, 3, 5
A	WO 01/18094 A1 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) 2001. 03. 15 & JP 2001-72875 A & JP 2001-72876 A & JP 2001-72877 A & EP 1160268 A1	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 01. 03

国際調査報告の発送日

04.02.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤森 知郎



4H

9357

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 01/39316 A1 (NOF CORPORATION) 2001. 05. 31 & JP 2001-155771 A & JP 2001-273925 A & EP 1258938 A1	1-8
PA	JP 2002-158039 A (日本油脂株式会社) 2002. 05. 31 (ファミリーなし)	6-8
EA	JP 2002-348323 A (日本油脂株式会社) 2002. 12. 04 (ファミリーなし)	6-8

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求の範囲8の電気デバイス用電解質に用いられるホウ酸エステル化合物は、必ずしも請求の範囲1-5の方法により製造された物に限定されないから、請求の範囲1-5に記載された発明と請求の範囲8に記載された発明とは、共通する技術的特徴を有しているとは認められない。
したがって、両者は単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であるとは認められない。
よって、この国際出願には2の発明があると認める。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。